Synthese von Pigeoniten und deren Beziehung zu den Mg-Fe-Pyroxenen in Gesteinen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

vorgelegt von

Heinz Güssregen

aus

New York

1964

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG, Würzburg

1963

1964 ♯ 165

Tag der mündlichen Prüfung: 27. November 1963

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. Th. Ernst

Berichterstatter: Privatdozent Dr. W. Lindemann

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Sonderdruck aus
Beiträge zur Mineralogie und Petrographie, Bd. 11, Heft 1, S. 1—14 (1964)
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg · New York

Beiträge zur Mineralogie und Petrographie 11, 1—14 (1964)

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK LEIDEN

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg

Synthese von Pigeoniten und deren Beziehung zu den Mg-Fe-Pyroxenen in Gesteinen

Von

Heinz Güssregen

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 9. Juni 1964)

I. Einleitung und Problemstellung

Die Pyroxene gehören neben den Feldspäten, sowohl nach Menge wie nach ihrer Bedeutung für geologische und petrographische Probleme zu den wichtigsten gesteinsbildenden Mineralen und unter ihnen bilden die monoklinen Glieder die Hauptgruppe.

Die allgemeine Formulierung der Klinopyroxene geschieht wie von Bermann (1937), Hess (1949) und Kuno (1955) vorgeschlagen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden besonders die *Ca-haltigen* Mg-Fe-Pyroxene, $Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$ aus trockenen, synthetischen Schmelzen hergestellt und die entstandenen Phasen mikroskopisch-optisch und röntgenographisch untersucht, sowie ihre Eigenschaften mit denen der natürlichen Pyroxene verglichen. Diese Pyroxene, mit wenig Ca, werden als Pigeonite bezeichnet.

Die Problemstellung erfordert zwei Teiluntersuchungen:

a) Es sollte die Frage beantwortet werden, ob bei den Ca-armen Pyroxenen eine sprunghafte Zunahme des Ca-Gehaltes bei einem bestimmten Mg/Fe-Verhältnis eintritt. Die natürlich vorkommenden Glieder zeigen einen sprunghaften Anstieg des Ca:Mg/Fe-Verhältnisses bei einem Mg/Fe-Verhältnis von etwa 70:30 auf mehr als den doppelten Wert. Dies konnte durch Kuno und Nagashima (1952) an einer besonders günstigen Probe, welche beide Komponenten nebeneinander enthielt, bestätigt und genauer als bei früheren Untersuchungen festgelegt werden.

Deshalb sollte nun an synthetischen Schmelzen überprüft werden, ob nicht bei Schmelzgleichgewichten im reinen System doch ein gradueller Anstieg im Ca-Gehalt von den Mg-reichen Pyroxenen bis zu den Fe-reicheren Pigeoniten stattfindet. Im negativen Fall sollte die Lage der Unstetigkeit bestimmt werden.

b) Im zweiten Teil sollte das Problem der Mischungslücke zwischen Pigeoniten und Augiten behandelt werden. Diese Frage ist von Wichtigkeit für die Erforschung des Kristallisationsverlaufes der basaltischen Magmen, d.h. letzten Endes der physikalisch-chemischen Bedingungen, welche dafür bestimmend sind.

Als Ausgangspunkt darf darauf hingewiesen werden, daß sich aus petrographischen Befunden alle *monoklinen* Pyroxene in drei Gruppen einteilen lassen:

1. Ca-freie, welche mit Sicherheit nur in Meteoriten und Schlacken nachgewiesen werden konnten, sogenannte Klino-Enstenite (Winchell).

2. Solche mit einem Ca-Gehalt von maximal 10 At-% der Ca+Mg+Fe-Pyroxene und einem optischen Achsenwinkel 2V zwischen 0^0—25^0 (Pigeonite).

3. Solche mit einem Ca-Gehalt zwischen 45 und 55% und einem Achsenwinkel von 40—50°. Sie enthalten stets kleinere Mengen Al_2O_3. Diese werden als Augite bezeichnet.

Hieraus wird ersichtlich, daß die Unterscheidung der einzelnen Glieder in erster Linie nach der Größe des Achsenwinkels und in zweiter Linie nach dem Ca-Gehalt, welcher damit parallel geht, möglich ist. Die „subkalzischen Augite", welche intermediäre Glieder darstellen, konnten in der Natur nicht mit Sicherheit gefunden werden; zumindest ist jedoch ihre Identität umstritten.

II. Untersuchte Teilsysteme

Die in vorliegender Arbeit hergestellten Proben liegen im System MgO—FeO—Fe_2O_3—CaO—SiO_2. Wenn der Fe_2O_3-Anteil gegenüber dem FeO sehr gering ist, kann man diese beiden Bestandteile zusammenfassen und als Vierstoffsystem darstellen.

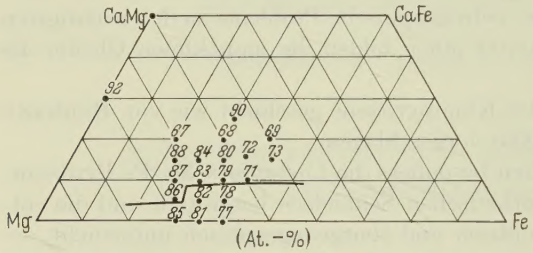

Abb. 1. Lage der Proben innerhalb des Pyroxensystems

Legt man durch das Tetraeder einen Schnitt, welcher nur Metasilikate berührt, so kommt man zu der von uns gewählten Darstellung. An den Eckpunkten des Trapezes befindet sich Enstatit = $Mg_2Si_2O_6$, Ferrosilit = $Fe_2Si_2O_6$, Diopsid = $CaMgSi_2O_6$ und Hedenbergit = $CaFeSi_2O_6$. In der abgekürzten Schreibweise sollen sie mit En, Fs, Di und Hd bezeichnet werden.

Untersucht sind bereits die folgenden Teilsysteme:

1. Nach BOWEN, SCHAIRER und POSNJAK (1933) das Teilgebiet Ferrosilit-Wollastonit.

2. BOWEN und SCHAIRER (1935) untersuchten dann den Schnitt En—Fs. Die Proben zwischen 0 und 20 Gew.-% Fs schmelzen inkongruent, wobei Olivine gebildet werden. Bei höheren Fe-Gehalten von 20—60 Gew.-% Fs scheiden sich Mischkristalle von En und Fs ab und bei noch höheren Fe-Gehalten bis zum Fs erscheinen wieder Olivine neben SiO_2 und Pyroxen.

3. Das Fe-freie Teilgebiet En—Di nach BOWEN (1914) wurde von SCHAIRER und BOYD (1956) bestätigt. In Schmelzgleichgewichten zeigt das System lückenlose Mischbarkeit, doch wird das Metasilikatfeld teilweise verlassen, weil Olivin auftritt.

ATLAS (1952) untersuchte den Subsolidus-Bereich und fand, daß die lückenlose Mischkristallreihe nur bis 40° unter der Soliduskurve reicht. Die Mischungslücke verbreitert sich dann mit fallender Temperatur. Genauer wurden die Verhältnisse durch BOYD und SCHAIRER (1961—62) festgelegt.

Das Gebiet Di—Hd wird zur Zeit von TURNOCK (1961—62) untersucht. Nach einer vorläufigen Mitteilung bildet Di mit Hd eine lückenlose Mischkristallreihe bis zu einem Gehalt von 60 Mol.-% Hd. Darüber hinaus sollen Mischkristalle von Hedenbergit und Wollastonit entstehen.

Pyroxene, welche *innerhalb* des Trapezes liegen, sind bis heute nicht synthetisiert worden. In Abb. 1 sind die von uns hergestellten Schmelzen eingezeichnet. Die prozentuale Angabe der Zusammensetzung erfolgt in Molprozenten.

III. Grundsätzliches zur Herstellung Fe(2)-haltiger Schmelzen

Die grundlegenden Erkenntnisse für die Erzeugung Fe(2)-haltiger Silikatschmelzen wurden von Bowen und Schairer (1932) bei der Untersuchung des Systems FeO-SiO_2 gewonnen. In dieser Arbeit legten sie das Fundament für alle Arbeiten an ähnlichen Systemen.

Die Ausgangsmischung wird zur Homogenisierung zunächst im Platintiegel unter Schutzgas geschmolzen. Nach dem Abschrecken in Quecksilber wird das erhaltene Glas in einem Tiegel aus Reineisen auf verschiedene Temperaturen erhitzt und so die Systemuntersuchung nach der statischen Methode durchgeführt. Obengenannte Autoren erhielten bei ihren Proben mit mittlerem Fe-Gehalt einen Anteil von 0,5—1% Fe_2O_3.

Die Reduktion des drei- zum zweiwertigen Eisen erfolgt hier über die Gasphase. Bei jeder Temperatur stellt sich ein entsprechendes Fe(2)/Fe(3)-Gleichgewicht ein, wobei das System unter einem sich hieraus ergebendem O_2-Partialdruck steht. Die große Menge an metallischem Eisen bindet sofort den freigewordenen Sauerstoff unter Bildung von FeO, so daß sich das Verhältnis immer mehr zugunsten des Fe(2) verschiebt. Muan (1957) hat dies im System MgO—FeO—Fe_2O_3—SiO_2 untersucht und festgestellt, daß der Fe(3)-Gehalt von folgenden Faktoren bestimmt wird:

1. Das Fe(3)/Fe(2)-Verhältnis wird mit steigendem SiO_2- und MgO-Gehalt kleiner.

2. Niedriger Sauerstoff-Partialdruck über der Schmelze wirkt sich erwartungsgemäß günstig auf die Stabilität des Fe(2) aus.

1. Beschreibung der Versuchsbedingungen

Verwendete Ausgangssubstanzen. SiO_2: Quarzsand der Fa. Dörentrup, Reinheit 99,2%. Fe_2O_3: Merck, p.A. MgO: durch Glühen von $MgCO_3$ Merck, p.A. erhalten. CaO: Merck, p.A.

Die Platintiegel wurden aus Pt-Blech geschmiedet und die Eisentiegel aus Vollstäben aus Reineisen gedreht.

Nach entsprechender Einwaage wurden die Mischungen zu Pastillen gepreßt, anschließend bei etwa 1450° im Platintiegel geschmolzen und 30–60 min auf dieser Temperatur gehalten. Bei diesem Abschnitt der Synthese sind keine Schutzvorkehrungen erforderlich. Anschließend wird der Tiegel rasch in Wasser getaucht, worauf die Schmelze glasig erstarrt.

Im zweiten Schritt wird der Platintiegel entfernt und die glasige Masse möglichst als Ganzes in den Fe-Tiegel überführt, der sich in einem größeren Schutztiegel aus Platin befindet. Beide Metalltiegel werden durch einen Quarzglastiegel voneinander isoliert. Die Probe wird so von unten her in das vertikal aufgestellte Reaktionsrohr aus Pythagorasmasse eingeführt, dessen oberes Ende verschlossen ist. Zur Verringerung des freien Volumens ist der Innenraum des Reaktionsrohres mit einem gut passenden Vollstab aus gleichem Material ausgefüllt. Rohr- und Stabende sind mit geschliffenen Flanschen versehen, so daß mit Hilfe eines Gummidichtringes das ganze System vakuumdicht ist. Zur Kühlung der Dichtung kann eine Kühlspirale auf die Flansche aufgesetzt werden. Das ganze System wird dann so im Ofen justiert, daß sich die Probe in der heißesten Zone befindet. Zur Vermeidung von Konvektionsströmung empfiehlt es sich, den Zwischenraum zwischen Arbeits- und Reaktionsrohr am unteren Ende mit Asbestwolle auszufüllen. Durch öfteres Evakuieren und anschließendes Spülen mit nachgereinigtem Stickstoff erhält man ein Schutzgas mit sehr geringem Sauerstoffgehalt.

Die Schmelztemperatur der Probe wurde aus den untersuchten Teilbereichen extrapoliert und 20—30° höher angesetzt. Ein angeschlossener Gummiballon mit Schutzgas hielt während der Dauer des Versuches die inerte Atmosphäre aufrecht. Dies ist nötig, da die Gasdichtigkeit des feuerfesten Materials bei hohen Temperaturen merklich abnimmt.

Die Schmelze wurde 12—18 Std auf konstanter Temperatur gehalten. Anschließend wurde sie rasch aus dem Ofen genommen und unter einem kräftigen Gasstrahl von Stickstoff abgekühlt. Dies ist besonders wichtig, damit das Gebiet der Subsolidusreaktionen rasch durchfahren wird.

2. Mikroskopisch-optische Untersuchungsmethode

Die Identifizierung der entstandenen Phasen erfolgte vorwiegend durch Bestimmung der optischen Daten an Streupräparaten.

Die Bestimmung der Brechungsindizes wurde durch Anwendung der mikroskopischen Grenzdunkelfeld-Methode, welche CROSSMON entwickelt und von DODGE (1948) und RADCZEWSKI (1961) für Untersuchungen in der Praxis angewandt wurde, sehr erleichtert. Hierbei tritt bei geeigneter Wahl des Einbettungsmittels eine verschiedene optische Anfärbung der Kristalle auf dem dunklen Untergrund ein. Bei mehr als 10-facher Objektivvergrößerung ist die Verwendung von Spezialobjektiven mit eingebauter Irisblende und Spezialkondensoren nötig. Die optische Anfärbung wird durch die verschiedene Neigung der Dispersionskurven von Kristall und Immersionsflüssigkeit verursacht; sie gestattet auch bei kleineren Körnern die sichere Bestimmung von n und ermöglicht vor allem eine quantitative Abschätzung des Anteils der verschiedenen Phasen.

3. Röntgenographische Untersuchung der Proben

Die röntgenographische Phasenanalyse erfolgte nach Debye-Scherrer (asymmetrisch). Daten: Fe-Kα-Strahlung, Kam. ⌀ 57.3 mm.

Anhand der Röntgenaufnahmen sollte in erster Linie eine Aussage über die Identität der entstandenen Phasen, in Ergänzung zu der mikroskopisch-optischen Untersuchung, gemacht werden. In zweiter Linie sollte festgestellt werden, ob mit steigendem Ca-Gehalt ein Übergang von Ca-armen zu diopsidischen Pyroxenen anhand typischer Linienkombinationen zu zeigen ist. Die Frage, bei welchem Ca-Gehalt die Struktur der Ca-reichen, Raumgruppe C^{6}_{2h}, in diejenige der Ca-armen Pyroxene, Raumgruppe C^{5}_{2h}, übergeht, erfordert weitere Untersuchungen und soll in einer späteren Arbeit behandelt werden.

ZWAAN (1955) hat eine Zusammenstellung von Pulveraufnahmen rhombischer und monokliner Pyroxene der verschiedensten Zusammensetzung gebracht und dabei besonders die Verschiebung bestimmter Linien sowie Änderung der Intensitäten bei Variation der Kationen aufgezeigt. In vorliegender Arbeit wurde die Indizierung von ZWAAN nicht übernommen, sondern die Ergebnisse einer Untersuchung von LINDEMANN (1961) verwendet. Als Standard bei dieser Arbeit über Struktur und Stabilitätsverhältnisse der Mg-Pyroxene diente ein durch Brennen von Talk oberhalb 1300° synthetisierter Klinoenstatit.

Die Tabelle 3 zeigt, daß die Lage der Reflexe bei den Proben im untersuchten Konzentrationsbereich mit verschiedener kationischer Zusammensetzung keine wesentliche Abweichung von der als Standard benutzten Klinoenstatitaufnahme (C^{5}_{2h}) zeigt. Dagegen zeigen sich Abweichungen hinsichtlich Lage und Intensität bestimmter niedrig indizierter Reflexe beim Vergleich mit der Aufnahme eines synthetischen Diopsids (C^{6}_{2h}).

Aus den Pulveraufnahmen läßt sich zusammenfassend folgendes sagen:

Die aus trockenen, synthetischen Schmelzen hergestellten, monoklinen, Ca-führenden Mg—Fe-Pyroxene zeigen noch die Struktur des Klinoenstatits und sind deutlich von denen der Diopsid—Hedenbergit-Reihe unterschieden.

IV. Abhängigkeit des Ca-Gehaltes vom Mg/Fe-Verhältnis

Der Ca-Gehalt betrug hier etwa 10 At-% des gesamten Ca+Mg+Fe-Gehaltes. Sowohl die kristall- wie die röntgenoptische Untersuchung zeigt, daß es sich bei den erhaltenen Phasen um *monokline* Pyroxene handelt, mit fast der gleichen Zusammensetzung wie die Ausgangsmischung.

Eine Unstetigkeit im Ca-Gehalt in Abhängigkeit vom Mg/Fe-Verhältnis wurde bei diesen Bedingungen in keinem Fall gefunden; außerdem wurde das Auftreten rhombischer Pyroxene nicht beobachtet.

Der Sprung im Ca-Gehalt beim Kristallisationsverlauf eines *natürlichen* Magmas ist folgendermaßen zu erklären:

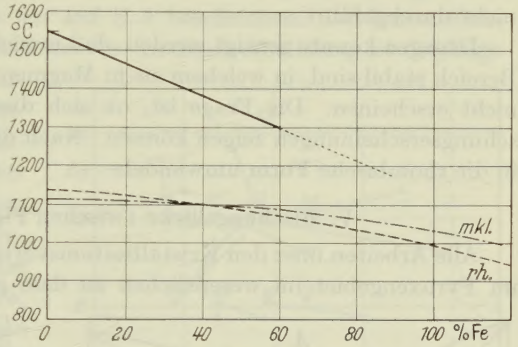

Abb. 2. Zeichnerische Darstellung der Abhängigkeit der bei der Kristallisation entstehenden Modifikation von der Temperatur der Schmelze in trockenen, synthetischen Schmelzen und im Magma

Rhombische Pyroxene können maximal 4 At-% Ca aufnehmen, monokline dagegen bei magmatischen Bedingungen normalerweise bis zu 9 At-% Ca. Welche Modifikationen bei der Kristallisation entsteht, ist bedingt

1. durch die Lage der Inversionskurve (dabei kann die Umwandlung gehemmt sein);

2. durch den Verlauf der Liquiduskurve des Magmas oder der Schmelze bei Synthesen (Abb. 2).

Zu 1. Ihr Verlauf ist durch die Untersuchungen von Bowen und Schairer (1935) an Ca-freien, synthetischen Pyroxenen bestimmt worden. Atlas (l.c.) kam zu dem Ergebnis, daß durch die Substitution von Mg durch Ca diese Inversionstemperatur nicht geändert wird, so daß die von Bowen und Schairer gefundene Beziehung auch auf unseren Fall — Ca-haltige Proben — angewandt werden kann. Die Kurve verläuft zwischen 1140° für reinen Enstatit und 955° für Ferrosilit (gestrichelt). Die Umwandlung monoklin in rhombisch kann durch Katalysatoren wie LiF begünstigt werden.

Zu 2. Abb. 2 zeigt, daß die Kristallisationstemperaturen in dem untersuchten Konzentrationsbereich mindestens über 1300° liegen, so daß hier primär die monokline Modifikation auskristallisiert (ausgezogene Kurve).

Dagegen liegen die natürlichen Magmentemperaturen wesentlich tiefer und erreichen diese Temperatur nicht. Im allgemeinen liegen sie unter 1200° und gehen sogar unter die 1000°-Grenze herunter. Bei basaltischen Magmen schneiden sich deshalb Liquidus- und Inversionskurve bei einem Mg/Fe-Verhältnis von

etwa 70:30. Bei den Mg-reichen Gliedern, links vom Schnittpunkt, liegt letztere oberhalb der Ausscheidungskurve, so daß nur rhombische Kristalle mit maximal 4 At-% Ca als primäre Kristalle erscheinen. Mit zunehmendem Fe-Gehalt — also rechts vom Schnittpunkt — werden sich zunächst monokline Kristalle bilden, die erst durch Umwandlung in die rhombische Form überführt werden können. Diese primär gebildete monokline Form nimmt in basaltischen Magmen im Mittel bis zu 9 At-% Ca auf.

Eine Untersuchung läßt sich nur in einem, den natürlichen Bedingungen angepaßten, „künstlichen Magma" durchführen. Durch Alkali-, Al- und Fe(3)-Zusatz wird der Schmelzpunkt entsprechend gesenkt; ebenfalls würden flüchtige Bestandteile eine wesentliche Rolle spielen. Solche Versuche wurden jedoch nicht durchgeführt.

Dagegen konnte gezeigt werden, daß monokline, Ca-haltige Pyroxene in einem Bereich stabil sind, in welchem sie in Magmen aus den oben dargelegten Gründen nicht erscheinen. Die Frage ist, ob sich diese später umwandeln oder Entmischungserscheinungen zeigen können. Nach diesem System sollten sie sich später in die rhombische Form umwandeln.

V. Mischungslücke zwischen Pigeoniten und Augiten

Alle Arbeiten über den Kristallisationsverlauf der *basaltischen* Magmen führten im Pyroxengebiet im wesentlichen zu dem gleichen Ergebnis:

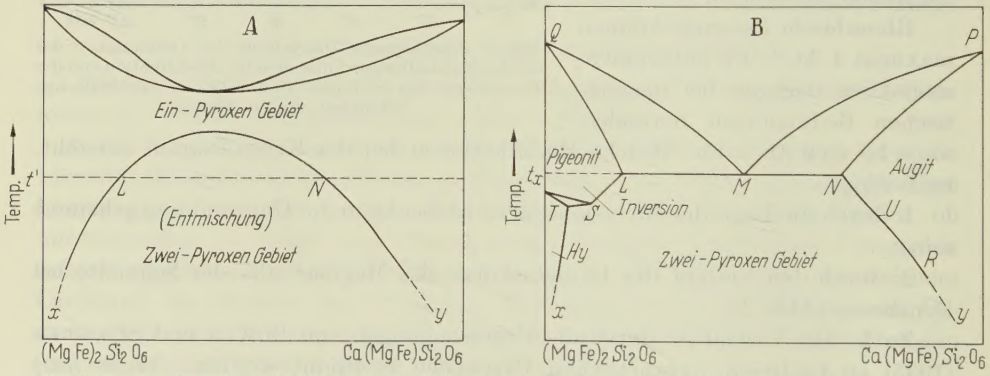

Abb. 3 A u. B. Hypothetische Gleichgewichtsdiagramme zur Pyroxenausscheidung aus A) natürlichem Magma, und B) synthetischen Schmelzen (nach POLDERVAART und HESS 1951)

1. Mit fallender Temperatur tritt eine Fe-Anreicherung auf Kosten des Mg ein;

2. fast immer kristallisieren zwei Phasen nebeneinander: eine Ca-arme — rhombischer Enstatit oder monokliner Pigeonit — und eine Ca-reiche aus der Diopsid—Hedenbergit-Reihe, welche meist etwas Al_2O_3-haltig ist und als Augit bezeichnet wird. Wie eingangs schon ausgeführt, sind beide Reihen durch empirisch gefundene Ca-Grenzwerte gegeneinander abgegrenzt. POLDERVAART und HESS (1951) stellten ein hypothetisches Gleichgewichtsdiagramm auf, das die obigen Aussagen erklärt (Abb. 3, Diagramm B). Es handelt sich um ein binäres Eutektikum mit begrenzter Mischbarkeit in fester Phase. Bei zunehmendem Fe-Gehalt verschiebt sich der Punkt M in Richtung fallender Temperatur. Damit wird die Kristallisationsbahn längs einer Eutektrinne erklärt. Die Mischungslücke beruht auf der begrenzten Mischbarkeit der beiden Phasen.

In trockenen, synthetischen Schmelzen dagegen soll nach den obengenannten Autoren auf Grund der höheren Schmelztemperaturen das Phasendiagramm in eine Mischkristallreihe mit Minimum übergehen, s. Schema A. Das Gebiet der Mischungslücke in der festen Phase ist durch ein schmales Temperaturintervall, in welchem unbegrenzte Mischbarkeit möglich ist, vom oberen Teil abgetrennt.

Die Frage nach der Mischungslücke wurde erneut diskutiert als sogenannte „subkalzische Augite" gefunden wurden, deren Zusammensetzung im Gebiet der Mischungslücke zwischen Pigeoniten und Augiten liegt (Kuno 1955).

VI. Synthese von Pigeoniten und subkalzischen Augiten

Es wurden nun Schmelzen mit zunehmendem Fe- und Ca-Gehalt hergestellt. Die Arbeitsmethode war die gleiche wie auf S. 3 beschrieben. Die Zusammensetzung der Schmelzen geht aus Abb. 4 hervor. In dieser Abbildung ist die Lage der Ausgangsmischung und, durch Linien damit verbunden, die Zusammensetzung der vorgefundenen Phasen eingezeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde von der üblichen Darstellung in Dreieckskoordinaten abgegangen. Auf der Abszisse wird der Mg-Gehalt, bezogen auf Mg und Fe, aufgetragen, während auf der Ordinate als Parameter der Ca-Gehalt erscheint. Wegen der besseren Darstellungsweise wurden die Olivinpunkte auf gleiches Niveau wie die zugehörigen Pyroxene gesetzt; es muß jedoch berücksichtigt werden, daß der Ca-Gehalt der ersteren klein gegenüber dem der Pyroxene ist. Diese Versuche brachten folgendes Ergebnis:

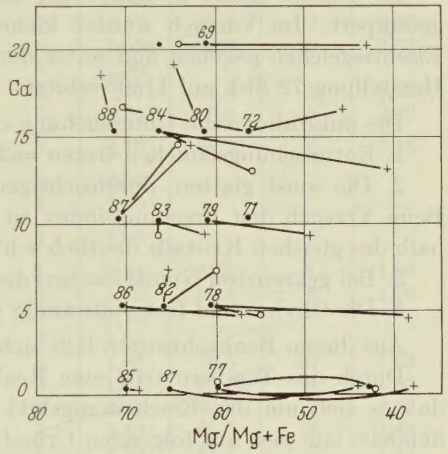

Abb. 4. Graphische Darstellung einiger Ausgangsmischungen und der im Gleichgewicht kristallisierten Komponenten (Pyroxen +, Olivin ○)

1. Die Proben enthielten in fast allen Fällen geringe Mengen an Olivin. Dies wird im nächsten Abschnitt erläutert werden. Der Hauptbestandteil waren monokline Pyroxene, deren Zusammensetzung aus den optischen Daten bestimmt wurde. Die Pyroxene hatten bei der gleichen Probe einheitliche Brechungsindizes. Geringfügige Abweichungen sind aus örtlichen Schwankungen in der Schmelze zu erklären. Das Auftreten von zwei monoklinen Phasen, wie bei natürlichem Material, konnte nicht beobachtet werden.

2. Entmischungslamellen von Diopsid oder Augit in den Pigeoniten sind nicht vorhanden. Bei manchen Proben sind die Kristalle von parallel angeordneten Lamellen durchsetzt, wobei es sich jedoch um polysynthetische Zwillingsbildung handelt, was an synthetischen Pyroxenen bereits festgestellt wurde.

Die Untersuchung auf röntgenographischem Wege, wie sie Bown und Gay (1957) und (1960) mit Hilfe von Drehkristallaufnahmen durchführten, konnte nicht vorgenommen werden, da keine geeigneten Einkristalle zur Verfügung standen.

VII. Vorgänge innerhalb der Mischungslücke

Die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Versuche ergaben, daß aus Schmelzen in dem von uns gewählten Bereich des Pyroxengebietes die entsprechenden Mischkristalle neben Olivin ausgeschieden werden. Bestimmend für die Kristallisation unter normalen Laboratoriumsbedingungen ist also das Auftreten einer Mischkristallreihe zwischen Pigeoniten und Ca-reicheren Pyroxenen.

Daß in unseren Proben keine Entmischung zu beobachten ist, kann zwei Gründe haben:

1. daß sich unterhalb der Soliduskurve ein schmaler Bereich unbegrenzter Mischbarkeit befindet und das Feld der Mischungslücke erst bei niedrigerer Temperatur erscheint. Dies entspricht der Vorstellung von ATLAS;

2. daß bei unseren Versuchen das Gebiet der Subsolidusreaktionen so rasch durchfahren wird, daß die intermediäre Phase metastabil erhalten bleibt.

Es wurden daher zwei Proben, 72 und 83, unterhalb des Schmelzpunktes getempert. Im Versuch wurden kleine Stückchen der Substanz als Ganzes in Eisentiegelchen gegeben und unter den gleichen Schutzmaßnahmen wie bei der Herstellung 72 Std. auf 1150° erhitzt.

Die mikroskopische Untersuchung erbrachte folgendes:

1. Entmischungslamellen treten *nicht* auf.

2. Die sonst glatten, durchsichtigen Kristalle zeigen ein körniges Aussehen. Beim Versuch den Brechungsindex zu bestimmen, ergab sich, daß dieser innerhalb des gleichen Kristalls deutlich schwankt.

3. Bei gekreuzten Nikols löschen die Kristalle undulös aus.

4. Die Olivine sind fast vollständig verschwunden.

Aus diesen Beobachtungen läßt sich folgender Schluß ziehen:

Durch das Tempern tritt eine Reaktion in fester Phase ein. Der Einwand, daß es sich um das Erscheinungsbild eines thermisch beanspruchten Kristalls handele, läßt sich aus folgenden Gründen nicht halten:

1. Beim Tempern verschwindet eine Phase, der Olivin.

2. Die getemperten Proben geben klare Röntgenaufnahmen eines monoklinen Pyroxens, wie sie auch an ungetempertem Material erhalten wurden, vgl. Tabelle 1.

Der mikroskopische Befund, daß die Olivine verschwinden, wird auch an den Pulveraufnahmen bestätigt. Starke Olivinlinien, bei $\Theta = 10{,}25$, 25,3 und 33,4 fehlen oder erscheinen nur sehr schwach.

Entmischungen der Pyroxene wurden weder optisch noch röntgenographisch festgestellt (keine Lamellen oder kristalline Eigenbereiche), doch kann aus der beobachteten undulösen Auslöschung auf Entmischungen im submikroskopischen Bereich geschlossen werden, die in der angelsächsischen Literatur als "patchy extinction" bezeichnet werden.

Um maximale Effekte für die Überprüfung des Entmischungsvorganges zu erzielen, wurden die Temperungstemperaturen so gewählt, daß sie oberhalb der Umwandlungskurve, aber im Gebiet der Mischungslücke lagen. Bei 200° unterhalb des Schmelzpunktes ist das Gebiet der Mischungslücke schon sehr breit und der Effekt müßte sich am deutlichsten ausdrücken. Doch wurden hier nur, wie erwähnt, undulierende Bereiche gefunden. Es liegen also praktisch unentmischte Pigeonite vor, wie sie auch in natürlichen Vorkommen beobachtet werden und

von denen Poldervaart (1947) annahm, daß durch rasche Abkühlung aus Temperaturen oberhalb der Inversionskurve der Pigeonit metastabil erhalten bleibt. Langsames Abkühlen aus Temperaturbereichen nahe, aber oberhalb der

Tabelle 1. *Zusammenstellung der Daten von Röntgenaufnahmen*

Klinoenstatit (synth.) (n. Lindemann)				87			Diopsid (synth.)		
Ind.	2Θ	Int.	d	Θ	Int.	d	Θ	Int.	d
(11$\bar{1}$)	31,7	sss	3.54	16.0	2	3,54			
(021)	34,2	mst	3,29	17,0	9	3,34			
(220)	35,5	st	3,17	18,7	9	3,21	17,4	4	3,26
(221)	37,9	sst	2,98	18,8	10	3,03	18,7	10	3,04
(311)	39,2	mst	2,88	19,6	10	2,90	19,0	4	2,99
(310)	39,3	sst	2,877				19,6	4	2,90
(130)	40,5	s	2,80	19,9	1	2,86			
(131)	44,8	mst-st	2,54	22,25	9	2,57	22,1	2	2,59
(202)	45,0	mst-st	2,53	22,35	8	2,555	22,6	10	2,53
(002)	46,1	sst	2,47	22,9	9	2,50			
(22$\bar{1}$)	46,7	m	2,44	23,2	4	2,47	24,8	5	2,32
(31$\bar{1}$)	51,7	m	2,22	25,75	7	2,24	25,8	5	2,23
(331)	54,4	st	2,117	26,9	8	2,15	26,7	6	2,16
(330)	54,5		2,115						
(402)	57,3	m	2,02	28,4	5	2,04			
(240)	58,3	s	1,986	29,0	1	2,00			
(241)	60,0	ss-m	1,936	29,7	4	1,96			
(202)	60,0								
(510)	65,5	ms-m	1,79	32,5	2	1,81	31,8	1	1,84
(22$\bar{2}$)	66,2	m	1,77	33,0	3	1,78	33,4	5	1,76
(150)	68,0	m-mst	1,73	33,6	3	1,75			
(151)	71,0	s	1,67	35,3	2	1,68			
(042)	72,1	ms-m	1,65	35,8	3	1,66	36,5	10	1,63
(600)	79,0	m-mst	1,52	39,1	5	1,54	39,25	4	1,53
(442)	81,1	m-mst	1,49	40,0	3	1,51	39,8	4	1,52
(060)	82,4	mst-st	1,47	40,8	3	1,49	42,7	8	1,44
(53$\bar{1}$)	89,1	sst	1,38	44,2	9	1,39	43,2	4	1,42
(13$\bar{3}$)	90,4	mst	1,364	45,0	4	1,37			
(22$\bar{3}$)	91,9	m	1,347	45,8	1	1,35			
(712)	94,0	ms	1,32	46,6	2	1,33	46,6	7	1,33

Inversionskurve sollte breite Entmischungslamellen ergeben. Verläuft die Abkühlung jedoch rasch, so wird die Entmischung zunehmend ungeordneter und wirkt sich nur in der Größenordnung der Gitterdimensionen aus; dies zeigt sich evtl. durch undulierende Auslöschung an. Dies ist auch verständlich, da der Diffusionsvorgang in fester Phase entscheidend von der Temperatur und der Zeit abhängt.

In der Natur werden entmischte, lamellare Pigeonite meines Wissens zwar nicht gefunden, wohl aber rhombische Pyroxene, die nach der Art der Orientierung der Entmischungslamellen die Herkunft aus monoklinen Pyroxenen anzeigen — nach Poldervaart und Hess (1951).

Hier muß die Entmischung *vor* der Umwandlung stattgefunden haben, doch läßt sich im Experiment diese Erscheinung bei den zur Verfügung stehenden Zeiten nicht realisieren. Im natürlichen Vorkommen können außerdem flüchtige Gemengteile den Prozeß begünstigt haben.

VIII. Erklärung der Olivinausscheidung

Daß aus Schmelzen mit vorgegebener, metasilikatischer Zusammensetzung Olivin, und zwar als Erstkristallisat auftritt, kann zwei Gründe haben:

1. Bei Undichtigkeit der Versuchsapparatur nimmt die Schmelze Eisen aus dem Tiegel auf, was zu einer Verschiebung des SiO_2-Gehaltes in Richtung niedrigerer Werte führt. Die Schmelze verschiebt sich in ihrer Zusammensetzung vom Meta- in Richtung auf das Orthosilikatfeld.

2. Das in Abb. 5 gestrichelt eingezeichnete Feld der Olivinausscheidung zieht sich infolge des Ca-Gehaltes der Schmelze weiter nach rechts, also in Richtung höherer Fe-Werte hin (strichpunktiertes Gebiet).

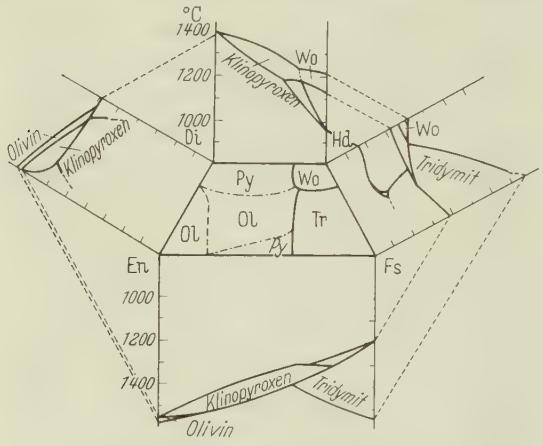

Abb. 5. Gesamtdarstellung des Pyroxensystems mit der teilweisen Überlagerung durch das Olivinfeld

Um diese Möglichkeiten zu untersuchen, wurden zunächst von drei Proben die Analysenwerte, welche spektroskopisch ermittelt worden waren, mit der Ausgangsmischung verglichen. In Tabelle 2 sind die Werte der Ausgangsmischung denjenigen der Schmelze gegenüber gestellt. Wenn auch die ersten Zahlen infolge der geringen Einwaage (0,5 mg) mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, läßt sich doch folgendes aussagen:

a) Erwartungsgemäß steigt der Fe-Gehalt an, und zwar zwischen 2 bis maximal 7% abs.

b) Als Folge sinkt der SiO_2-Gehalt wenig, maximal um 4%.

Tabelle 2. *Analytische Bestimmung der Eisenaufnahme aus dem Tiegel*

	79		80		83	
	An.-W.	Ausg.	An.-W.	Ausg.	An.-W.	Ausg.
SiO_2	53,41	55,86	55,85	55,62	52,20	56,16
FeO	21,84	17,31	17,88	15,90	22,20	14,92
MgO	20,35	20,63	20,27	19,60	20,91	22,62
CaO	3,41	5,22	4,96	7,79	3,67	5,25

Die in den Proben enthaltenen Olivine mittlerer Zusammensetzung (nach optischen Daten) enthalten ca. 35% SiO_2. Es erscheint schon aus diesem Grund wenig wahrscheinlich, daß eine Verschiebung vom Pyroxen- in das Olivinfeld erfolgt ist.

Einen weiteren Hinweis, daß das Auftreten des Olivins an das System gebunden ist, gibt die Dünnschliffuntersuchung. Sowohl die kugeligen wie die idiomorph ausgebildeten Olivinkristalle sind statistisch über den gesamten Querschnitt der Probe verteilt. Die Kristalle sind farblos und frei von Magnetitausscheidungen. Bei Sauerstoffzufuhr sollte man infolge der Viskosität der

Schmelze die Eisenanreicherung in der Randzone zum Tiegel hin am stärksten erwarten, wie sich sehr deutlich in einem mißlungenen Versuch zeigte, bei welchem das Keramikrohr Risse bekam. Die Olivine waren gelblich bis braun gefärbt und befanden sich in Nestern am Rand der Probe.

Die mikroskopische Untersuchung der einzelnen Proben ergab folgendes:

1. Olivin erscheint in Form von rundlichen Körnern, welche bereits durch ihre höhere Doppelbrechung gegenüber dem Pigeonit auffallen und in größeren Pyroxenkristallen liegen.

2. Bei anderen Proben ist der Olivin idiomorph ausgebildet und durchzieht in Form von Leisten die aus Pigeonit bestehende Grundmasse. Außerdem hat sich an einzelnen Stellen zwischen Olivin und umgebendem Pigeonit ein Reaktionssaum gebildet. Diese Kristallisationsform konnte an solchen Proben beobachtet werden, aus denen möglichst große Einkristalle gewonnen werden sollten. Die Temperatur wurde sehr langsam aus der Schmelze bis zu einem Punkt gesenkt, welcher als ca. 10° unter dem Schmelzpunkt liegend angenommen wurde.

Folgerung. Die unter 1. und 2. beschriebene Erscheinungsform der Olivine, verglichen mit dem umgebenden Pyroxen, ist nur mit einer Primärausscheidung der ersteren zu erklären. Die Ausbildung eines schmalen Reaktionssaumes zwischen den beiden Phasen, welcher zeigt, daß es sich um ein noch nicht eingestelltes Gleichgewicht handelt, ist auch bei natürlichen Gesteinen beobachtet worden.

Die stärkste Stütze für die Annahme einer Koexistenz zwischen den beiden Silikaten ist das Ergebnis der auf S. 8 beschriebenen Temperversuche. Daß von zwei koexistenten Phasen eine, hier der Olivin, verschwindet, ist nur zu erklären, wenn man zwischen beiden einen genetischen Zusammenhang annimmt. Der Olivin wird hier in einer fest-fest-Reaktion vom Pyroxen resorbiert, ohne Beteiligung einer Schmelze.

Koexistenz zwischen Olivin und Pigeonit. Aus dem oben dargelegten Sachverhalt läßt sich folgender Schluß ziehen:

Das Pyroxengebiet ist in größerem Bereich als erwartet von einem Olivinfeld überlagert. Ricker (1952) untersuchte die Phasenbeziehungen am analogen Orthosilikatsystem, Mg_2SiO_4—Fe_2SiO_4—Ca_2SiO_4. Diese Arbeit enthält eine Darstellung des Teilsystems FeO—SiO_2—$CaMgSiO_4$, in welcher sich eine Verbindungslinie vom Diopsid zum Ferrosilit ziehen läßt. Dies ist der einzige aus der Literatur entnehmbare Schnitt durch das Innere des Pyroxentrapezes. Auf dieser Verbindungslinie erscheint im mittleren Teil ein kurzes Stück von Olivinkristallisation, welches an beiden Seiten vom Pyroxen- bzw. Tridymitfeld flankiert ist. Es soll daher für das Olivinfeld eine Ausdehnung angenommen werden, wie sie etwa in dem strichpunktierten Linienzug der Abb. 5, dargestellt ist. Der genaue Kurvenverlauf muß durch eine Systemuntersuchung bestimmt werden.

IX. Olivin-Pigeonitbeziehung

Die Frage nach einem Reaktionsverhältnis zwischen Olivin und Pyroxen wurde erstmals von Bowen (1914) bei der Untersuchung des Systems Diopsid—Forsterit—SiO_2 diskutiert. Er fand, daß aus Schmelzen mit SiO_2-Gehalten entsprechend einem Metasilikat, eine Primärkristallisation von Forsterit eintrat. Bei fallender Temperatur reagiert die Schmelze mit dem Olivin — er wird resorbiert — und es scheiden sich einheitlich zusammengesetzte Pyroxene aus. Bowen

und SCHAIRER (1935) fanden ebenfalls, daß Mg-reiche, metasilikatische Schmelzen von En_{100} bis En_{80} als Primärausscheidung Olivin haben, welcher ebenfalls mit fallender Temperatur mit der Schmelze unter Klinoenstatitbildung reagiert. POLDERVAART und HESS (1951) zogen aus ihren Untersuchungen über den Kristallisationsverlauf der basaltischen Magmen den Schluß, daß ein Reaktionsverhältnis (reaction relationship) zwischen Olivin und rhombischem Pyroxen oder Pigeonit bestehen kann, nicht dagegen mit Augit. BROWN (1957) kam jedoch bei seinen Untersuchungen über den Verlauf der Skaergaard-Intrusion zu dem Ergebnis, daß (hier!) keine *einfache* Beziehung zwischen Olivin und Ca-armen Pyroxenen besteht. Unsere Versuchsergebnisse unterstützen die zuerst angeführte Hypothese. Dies soll im nächsten Abschnitt dargelegt werden.

X. Fe-Verteilung in koexistentem Olivin und Pyroxen

Die oben beschriebenen Versuche ergaben, daß die Pyroxene in trockenen, synthetischen Schmelzen inkongruent Schmelzen, und zwar bei relativ breiter Variation der Zusammensetzung.

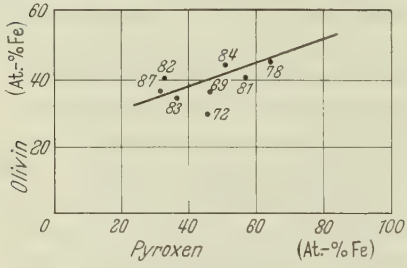

Abb. 6. Fe-Gehalt in koexistenten Pyroxenen und Olivinen

Bei natürlichen koexistenten Olivinen und Pyroxenen untersuchten RAMBERG (1951) und O'HARA (1963) das Verhältnis $\frac{\%-Fe_{Ol}}{\%-Fe_{Py}}$. In guter Näherung liegen die Punkte auf einer Geraden, die unter 45° durch den Ursprung des Koordinatensystems geht ($C=1$). BOWEN und SCHAIRER (1935) dagegen fanden für $C=1{,}6$; die Olivine sind Fe-reicher als die Pyroxene.

Nach eigenen Versuchen (s. Abb. 6) ergibt sich folgendes:

Das Fe_{Ol}/Fe_{Py}-Verhältnis ist nicht konstant, sondern vom Fe-Gehalt der Schmelze abhängig. Mit zunehmendem Fe-Gehalt wird der Quotient kleiner. Den Wert von 1,6, der als Konstante bei den Versuchen von BOWEN erscheint, finden wir bei einem Fe-Gehalt des Pyroxens von 19%. Dies ist der höchste Fe-Gehalt, bei dem BOWEN noch koexistente Olivine erhielt. Für unsere, höher Fe-haltigen Schmelzen, welche außerdem noch Ca enthalten, sinkt der Quotient bis auf 0,67 bei einem Gehalt von 72% Fe_{Py}, d.h. der Pyroxen wird relativ zu Olivin ständig Fe-reicher.

XI. Gesamtdarstellung des Pyroxensystems

Aus den Ergebnissen der Untersuchungen an den vier Randgebieten läßt sich ungefähr die Lage der Felder der Primärkristallisation im Innern extrapolieren. Der Verlauf von Eutektlinien und die Lage von Quadrupelpunkten kann natürlich nur durch eine Systemuntersuchung festgelegt werden. Deshalb kann diese Darstellung keine endgültige Aussage über die Phasenbeziehungen *innerhalb* des Trapezes machen. Diese Methode wird bei petrologisch und technisch wichtigen, jedoch komplizierten Mehrstoffsystemen benutzt um einen Überblick zu gewinnen. Die Abkürzungen in Abb. 5 bedeuten: *Py* Klinopyroxen, *Ol* Olivin, *Wo* Wollastonit und *Tr* Tridymit. Die Darstellung ist vereinfacht, da nur die Felder der Primär-

ausscheidung betrachtet werden sollen. Einzelheiten, insbesondere Subsolidusbeziehungen mögen aus den auf S. 2 zitierten Originalarbeiten entnommen werden.

XII. Folgerung für den Kristallisationsverlauf der basaltischen Magmen

Die Dünnschliffuntersuchungen einiger andesitischer Ergußgesteine wie auch von Tiefengesteinen von Kuno (1936) zeigen, daß die primär ausgeschiedenen Olivine von rhombischem Pyroxen umwachsen sind und daß außerdem der Achsenwinkel des Pyroxens wegen des steigenden Mg-Gehaltes von innen nach außen abnimmt. Dieser Zonarbau deutet auf eine Reaktion in der Grenzschicht hin. Es handelt sich bei diesen Gesteinen vom Hakon-Vulkan um verhältnismäßig hoch-SiO_2-haltige Vorkommen mit 55—57% SiO_2.

Bei sinkendem SiO_2-Gehalt findet Edwards (1942) in tasmanischen Doleriten ebenfalls noch den Olivin als Erstausscheidung, allerdings hier im monoklinen Pyroxen. Der Olivin ist hier nur mehr als „akzessorisches" Mineral erhalten. Kleine Olivinkörner liegen als Relikte in später kristallisiertem Pyroxen vor. Der Verfasser führt dies auf einen unvollständigen Auflösungsprozeß zurück.

Die Resorption kann nicht auf den Druckeinfluß zurückgeführt werden, da der Pyroxen durch den Druck begünstigt wird. Es muß also eine Überlagerung des Pyroxenfeldes durch den Olivin vorliegen, in Übereinstimmung mit unseren Versuchen. Die Ausdehnung des Olivinfeldes dürfte noch größer sein als bisher bekannt war.

Zusammenfassung

Es wurden erstmals Pigeonite aus trockenen, synthetischen Schmelzen hergestellt. Sowohl optische, wie röntgenographische Daten stimmen mit natürlichem Material überein.

Die Herstellung Fe(2)-haltiger Kristalle erfordert besondere Schutzmaßnahmen; die angewandte Methode wird beschrieben.

In dem untersuchten Bereich des Pyroxenfeldes — dem Gebiet der Pigeonite und subkalzischen Augite — ist lückenlose Mischkristallbildung möglich. Die Mischungslücke wird unter diesen Bedingungen geschlossen.

Zwischen Pigeoniten und Olivinen besteht ein Reaktionsverhältnis. Es konnte eine Beziehung zwischen den Fe-Gehalten dieser beiden koexistenten Phasen gefunden werden. Die Ausdehnung des Olivinfeldes innerhalb der Pyroxene muß weiter gezogen werden, als nach den bisherigen Untersuchungen zu erwarten war.

Zum Abschluß möchte ich Herrn Prof. Dr. Th. Ernst für viele wertvolle Anregungen und Hinweise, sowie für die großzügige materielle Unterstützung dieser Arbeit danken.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Priv.-Doz. Dr. Lindemann für die Überlassung von röntgenographischen Daten sowie für wichtige Diskussionsbeiträge zu diesem Thema.

Literatur

Atlas, L.: The polymorphism of $MgSiO_3$ and solid-state equilibria in the system $MgSiO_3$—$CaMgSi_2O_6$. J. Geol. **60**, 125—147 (1952).

Bowen, N. L.: The ternary system: diopside-forsterite-silica. Amer. J. Sci. **38**, 207—264 (1914).

—, and J. F. Schairer: The system, FeO—SiO_2. Amer. J. Sci. **24**, 177—213 (1932).

— — The system, MgO—FeO—SiO_2. Amer. J. Sci. **29**, 151—217 (1935).

— — and E. Posnjak: The system, CaO—FeO—SiO_2. Amer. J. Sci. **26**, 193—284 (1933).

Bown, M. G., and P. Gay: Observations on pigeonite. Acta Cryst. **10**, 440—441 (1957).
— — An x-ray study of exsolution phenomena in the Skaergaard pyroxenes. Mineral. Mag. **32**, 379—388 (1960).
Boyd jr., F. R., and J. F. Schairer: The system $MgSiO_3$—$CaMgSi_2O_6$. Carnegie Inst. Wash. Year Book **61**, 68—75 (1962).
Brown, G. M.: Pyroxenes of the early and middle stages of fractionation of the Skaergaard intrusion, East Greenland. Mineral. Mag. **31**, 511—543 (1957).
Dodge, N. B.: The dark-field color immersion method. Amer. Mineralogist **33**, 541—549 (1948).
Edwards, A. B.: Differentiation of the dolerites of Tasmania. J. Geol. **50**, 451—480, 579—610 (1942).
Hess, H. H.: Chemical composition and optical properties of common clinopyroxenes. Amer. Mineralogist **34**, 621—666 (1949).
Kuno, H.: Petrological notes on some pyroxene-andesites from Hakone volcano, with special reference to some types with pigeonite phenocrysts. Japan. J. Geol. and Geography, Trans. **13**, (1 + 2), 107—140 (1936).
— Ion substitution in the diopside-ferropigeonite series of clinopyroxenes. Amer. Mineralogist **40** 70—93 (1955).
— and K. Nagashima: Chemical compositions of hypersthene and pigeonite in equilibrium in magma. Amer. Mineralogist **37** 1000—1006 (1952).
Lindemann, W.: Beitrag zur Klärung von Strukturen und Stabilitätsbeziehungen der für die Elektrokeramik wichtigen magnesiumhaltigen Kettensilikate (Mg-Pyroxene). Sprechsaal **94**, 508—514 (1961).
Muan, A.: Phase equilibria at high temperatures in oxide systems involving changes in oxidation states. Amer. J. Sci. **256** (3), 171—207 (1958).
O'Hara, M. J.: Distribution of iron between coexisting olivines and calcium- poor pyroxenes in peridotites, gabbros, and other magnesian environments. Amer. J. Sci. **261** (1), 32—46 (1963).
Radczewski, O. E.: Die Unterscheidung von Mineralen durch optische Anfärbung im Grenzdunkelfeld. Ber. deut. keram. Ges. **38** (9), 389—395 (1961).
Ramberg, H., and G. De Vore: The distribution of Fe^{++} and Mg^{++} in coexisting olivines and pyroxenes. J. Geol. **59**, 193—210 (1951).
Poldervaart, A.: Subcalcic ferroaugite from Mount Arthur, East Griqualand. Mineral. Mag. **28** (198), 159—163 (1947).
—, and H. H. Hess: Pyroxenes in the crystallisation of basaltic magma. J. Geol. **59**, 472—489 (1951).
Ricker, R. W.: Phase equilibria in the quarternary system CaO—MgO—FeO—SiO_2. Ph. D. Diss. Pennsylvania State Univ. 1952.
Schairer, J. F., F. R. Boyd jr., and H. P. Eugster: Phase-equilibrum relations in the quadrilateral $MgSiO_3$—$CaMgSi_2O_6$—$CaFeSi_2O_6$—$FeSiO_3$. Carnegie Inst. Year Book **55**, 208—210 (1956).
Turnock, A. C.: Preliminary results on melting relations of synthetic pyroxenes on the diopside-hedenbergite join. Carnegie Inst. Year Book **61**, 82 (1962).
Zwaan, P. C.: On the determination of pyroxenes by x-ray Powder diagrams. Leidse Geol. Mededel. **19**, 167—276 (1955).

Dr. Heinz Güssregen, 865 Kulmbach, Stettiner Str. 62

Lebenslauf

Name: Heinz Güssregen
Geburtsdatum: 25. 9. 1933
Geburtsort: New York
Vater: Hans Güssregen, Journalist (gest.)
Mutter: Irma Güssregen, geb. Schuberth
Heimatort: Kulmbach, Am Gartenfeld 7
Schulen: Volksschule Kronach, Ofr. (1940—1944)
Oberrealschule Kronach (1944—1953)
Reifezeugnis Juli 1953
Studium: Chemie in Erlangen 1953—1960
Mineralogie in Erlangen 1960—1963
Prüfungen: Diplom-Chemiker-Vor- und Hauptprüfung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1960 bis Juli 1963 im Mineralogischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.